

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patente Marken u. Lizenzen
28. MAI 2001

Date of mailing (day/month/year) 17 May 2001 (17.05.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference 0050/50890			
International application No. PCT/EP00/10684 ✓	International filing date (day/month/year) 31 October 2000 (31.10.00) ✓	Priority date (day/month/year) 11 November 1999 (11.11.99) ✓	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA, EP, JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 17 May 2001 (17.05.01) under No. WO 01/34559

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

Date of mailing (day/month/year) 17 May 2001 (17.05.01)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference 0050/50890	International application No. PCT/EP00/10684
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/10684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C267/00 C08K5/29 C08G18/09 C08G18/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 576 398 A (TAKAHASHI MASAYUKI ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) column 6, line 11 - line 37; claims 1,6,8,9 column 2, line 52 -column 3, line 7	1-3,5-7, 11
A	US 5 597 942 A (LEHRICH FRIEDHELM ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28) column 6, line 28 - line 45; claims	1,3,7-9
A	US 5 859 166 A (HORIE NAOFUMI ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) claim & EP 0 686 626 A 13 December 1995 (1995-12-13) cited in the application	1,3,7-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2001

Date of mailing of the international search report

03/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. lional Application No

PCT/EP 00/10684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5576398 A	19-11-1996	JP 8081545 A	26-03-1996
US 5597942 A	28-01-1997	DE 4318979 A	15-12-1994
		US 5504241 A	02-04-1996
		AT 151745 T	15-05-1997
		BR 1100151 A	25-07-2000
		BR 9402198 A	07-03-1995
		DE 59402423 D	22-05-1997
		EP 0628541 A	14-12-1994
		ES 2099993 T	01-06-1997
		JP 7017939 A	20-01-1995
US 5859166 A	12-01-1999	JP 7330849 A	19-12-1995
		DE 69511775 D	07-10-1999
		DE 69511775 T	02-03-2000
		EP 0686626 A	13-12-1995
		US 5688875 A	18-11-1997

PARENT COOPERATION TREA

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigschafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 22 January 2001 (22.01.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/50890	
International application No. PCT/EP00/10684 ✓	
International filing date (day/month/year) 31 October 2000 (31.10.00) ✓	
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 11 November 1999 (11.11.99) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
11 Nove 1999 (11.11.99) ✓	199 54 500.6 ✓	DE	11 Janu 2001 (11.01.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Elisabeth KÖNIG

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/34559 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 267/00,
C08K 5/29, C08G 18/09, 18/02

Ulrike [DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim
(DE). MEYER-ROSCHER, Bernd [DE/DE]; In der
Feuer 10, 67434 Neustadt (DE). WEYLAND, Peter
[DE/DE]; Ludwigshafener Str. 12a, 67227 Frankenthal
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10684

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2000 (31.10.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 54 500.6 11. November 1999 (11.11.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HÄBERLE, Karl
[DE/DE]; Allerheiligenstr. 15, 67346 Speyer (DE).
TREIBER, Reinhard [DE/DE]; Rohrbacher Str. 116,
69181 Leimen (DE). LACH, Christian [DE/DE]; Ed-
uard-Jost-Str. 16, 67098 Bad Dürkheim (DE). LICHT,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CARBODIIMIDES WITH CARBOXYL OR CARBOXYLATE GROUPS

(54) Bezeichnung: CARBODIIMIDE MIT CARBOXYL- ODER CARBOXYLATGRUPPEN

(57) Abstract: The invention relates to compounds with carbodiimide units and carboxyl or carboxylate groups (compound V) derived from a) aliphatic or araliphatic C₄ to C₂₀ polyisocyanates (component a), b) aminocarboxylic acids or aminocarboxylic acid salts (component b), c) optionally further compounds with groups capable of reacting with isocyanate groups in an addition reaction (component c) and d) optionally other isocyanates (component d), whereby the carbodiimide units are exclusively derived from the isocyanate groups of the components a).

(57) Zusammenfassung: Verbindungen mit Carbodiimideinheiten und Carboxyl- oder Carboxylatgruppen (Verbindungen V), abgeleitet von a) aliphatischen oder araliphatischen C₄- bis C₂₀-Polyisocyanaten (Komponente a); b) Aminocarbonsäuren oder Aminocarbonsäuresalzen (Komponente b) und c) gegebenenfalls weiteren Verbindungen, die Gruppen tragen, die mit Isocyanatgruppen in einer Additionsreaktion reagieren können (Komponente c); d) gegebenenfalls sonstigen Isocyanaten (Komponente d), wobei sich die Carbodiimideinheiten im wesentlichen ausschließlich von den Isocyanatgruppen der Komponente (a) ableiten.

WO 01/34559 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Carbodiimide mit Carboxyl- oder Carboxylatgruppen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verbindungen mit Carbodiimideinheiten und Carboxyl- oder Carboxylatgruppen (Verbindungen V), abgeleitet von

10 a) aliphatischen oder araliphatischen C₄- bis C₂₀-Polyisocyanaten (Komponente a)

b) Aminocarbonsäuren oder Aminocarbonsäuresalzen (Komponente b) und

15 c) gegebenenfalls weiteren Verbindungen, die Gruppen tragen, die mit Isocyanatgruppen in einer Additionsreaktion reagieren können (Komponente c)

20 d) gegebenenfalls sonstigen Isocyanaten (Komponente d)

wobei sich die Carbodiimideinheiten im wesentlichen ausschließlich von den Isocyanatgruppen der Komponente (a) ableiten.

Organische Carbodiimide und deren Verwendung als Zusatzmittel zu wässrigen Polymerdispersionen sind bekannt. Weiterhin ist es bekannt, daß diese z.B. Polymerdispersionen zugesetzt werden, um das Molekulargewicht der Polymere zu erhöhen. Um die Carbodiimide auf einfache Weise homogen in der Dispersion verteilen zu können, werden sie mit hydrophilen Gruppen versehen.

30

Die EP-A-198 343 beschreibt Carbodiimide, die Sulfonatgruppen und gegebenenfalls zusätzlich Polyethylenoxideinheiten tragen.

35 Aus der EP-A-686 626 sind weiterhin Carbodiimide bekannt, bei denen die Hydrophilie durch Ammoniumgruppen, die über Dialkylaminoalkohole eingeführt werden, durch Sulfonatgruppen, die über Salze von hydroxy-funktionellen Alkylsulfonsäuren eingeführt werden oder Polyethylenoxidreste bewirkt wird.

40 Die vorgenannten Produkte weisen jedoch folgende Nachteile auf:

Kationische Produkte wie durch Ammoniumgruppen hydrophilisierte Carbodiimide sind mit den üblicherweise verwendeten anionisch stabilisierten Dispersionen nicht verträglich.

45

Die mit Sulfonatgruppen hydrophilisierten Carbodiimide sind schwierig herstellbar. Aufgrund des sehr lipophoben Charakters der als Ausgangsverbindungen eingesetzten Salze gestaltet sich die Umsetzung mit den hydrophoben Isocyanatgruppen-aufweisenden Vorprodukten ausgesprochen schwierig, da die gegenseitige Löslichkeit sehr niedrig ist.

Die Dispersionen, die mit mit Polyalkylenoxidresten hydrophilierten Carbodiimide ausgehärtet werden, besitzen eine unerwünschte permanente Hydrophilie.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-A-19821668 sind Carbodiimide auf der Basis von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)benzol, bekannt, bei denen die Hydrophilisierung mit Aminosulfonsäuren bewirkt wird.

Aufgabe der Erfindung bestand in der Bereitstellung von Carbodiimiden, die mit den üblichen, anionisch stabilisierten Polymerdispersionen verträglich sind, einfach herzustellen sind und den damit gehärteten Dispersionsfilmen keine zusätzliche permanente Hydrophilie verleihen.

Die Verbindungen (V) enthalten bevorzugt 200 bis 2000 mmol/kg, besonders bevorzugt 500 bis 1800 mmol/kg Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, bezogen auf das Gewicht der Carbodiimide.

Der Anteil an Carbodiimid-Gruppen beträgt im allgemeinen 0,05 bis 8, bevorzugt 0,10 bis 5 mol/kg bezogen auf das Gewicht der Carbodiimide.

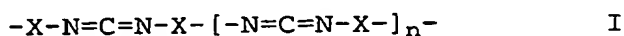
Die Carbodiimid-Einheiten in den erfindungsgemäßen Carbodiimiden werden im wesentlichen in der Weise gebildet, daß je 2 NCO-Gruppen der Komponente (a) unter Abspaltung von Kohlendioxid zu einem Carbodiimid zusammentreten.

Die Verbindungen (V) enthalten bevorzugt mindestens eine Carbodiimidstruktur, bevorzugt mehr als eine Carbodiimidstruktur, besonders bevorzugt beträgt der mittlere Kondensationsgrad (Zahlenmittelwert), d.h. die mittlere Anzahl an Carbodiimidstrukturen in den erfindungsgemäßen Carbodiimiden 1 bis 20, insbesondere 2 bis 15.

Als Monomere (a) kommen die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten aliphatischen oder araliphatischen Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen in Betracht.

Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate $X(NCO)_2$, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Iso-cyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide enthalten also bevorzugt Einheiten der allgemeinen Formel I



in der

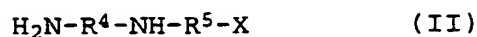
X die oben angegebene Bedeutung hat und

n eine ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0,1,2, oder 3 bedeutet.

Besonders bevorzugt ist X von TMXDI oder Hexamethylen-diisocyanat abgeleitet.

Geeignete Aminocarbonsäuren bzw. deren Salze (Komponente B) sind z.B. die in Fieser und Fieser, Organische Chemie, 2., verbesserte Auflage 1982 auf S. 1260 ff genannten alpha-Aminocarbonsäuren; bevorzugt: beta-Aminocarbonsäuren wie beta-Alanin oder den Michael-Addukten von diprimären Diaminen an alpha,beta-ungesättigte Carbonsäuren. Sofern die Aminocarbonsäuren in Form ihrer Salze eingesetzt werden, so kommen insbesondere Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze in Betracht.

Solche Verbindungen gehorchen beispielsweise der Formel (II)



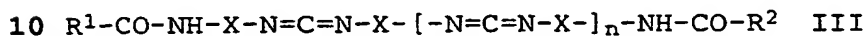
in der

- R^4 und R^5 unabhängig voneinander für eine C_1 - bis C_6 -Alkandiyl-Einheit, bevorzugt Ethylen

und X für COOH oder eine Carboxylatgruppe steht.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure bzw. die entsprechenden Alkalisalze, wobei Na als Gegenion besonders bevorzugt ist.

Bevorzugte Verbindungen (V) sind solche der allgemeinen Formel III



in der n und X die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel I haben und R^1 und R^2 von Komponente (b) abgeleitete Reste sind, die sich durch Abstraktion eines an eine Aminogruppe gebundenen Wasserstoffatoms von Komponente (b) ableiten.

Die Verbindungen (V) können gegebenenfalls außer den durch die Komponenten (a) und (b) abgeleiteten Struktureinheiten noch weitere Struktureinheiten enthalten, die von den Komponenten (c) und (d) abgeleitet sind und hauptsächlich Urethan- oder Harnstoffeinheiten enthalten. Diese werden gebildet durch Reaktion der Isocyanatgruppen der Komponente (d) mit den gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen der Komponente (c) oder den Aminogruppen der Komponente (b) oder durch Reaktion der gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen der Komponente (c) mit den Isocyanatgruppen der Komponente (a). Durch die von den Komponenten (c) und (d) abgeleiteten Struktureinheiten werden also die Struktureinheiten der allgemeinen Formel I unterbrochen oder abgeschlossen oder sie befinden sich zwischen einer aus Komponente (a) und (b) gebildeten Struktureinheit. Die Komponenten (c) und (d) dienen somit hauptsächlich der Molekulargewichtsregelung, denn die Komponenten (c) und (d) wirken hauptsächlich als der Kettenverlängerer oder Kettenabbrecher.

Die Komponenten (c) tragen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen in einer Additionsreaktion reagieren können. Beispielsweise können allgemein übliche Substanzen eingesetzt werden, die durch ihre Reaktion mit Isocyanaten Urethan- oder Harnstoffgruppen erzeugen. Beispielsweise können aromatische, aliphatische oder araliphatische Verbindungen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen verwendet werden, die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten. Bevorzugt werden als Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisen, organische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, mit mindestens zwei Aminogruppen und/oder mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Aminogruppe eingesetzt. Beispielsweise können verwendet werden: aromatische, araliphatische

sche und/oder aliphatische Polyole mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt solche mit primären Hydroxylgruppen. Z.B. können genannt werden: Ethandiol-1,2, Propandiol-1,3, Propandiol-1,2, Butandiol-1,4, -2,4, und/oder -2,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Oktandiol-1,8, Decandiol-1,10, Neopentylglykol, 2-Methylpropandiol-1,3, 2- und 3-Methylpentandiol-1,5, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, bevorzugt mit 2 Hydroxylgruppen, die Isomeren des Bis(hydroxy-methyl- oder -ethyl)benzols, Hydroxyalkylether von Dihydroxybenzolen, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder Zucker mit beispielsweise 4, 5 oder 6 Hydroxylgruppen.

Falls gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen verwendet werden, die Ethylenoxideinheiten aufweisen, so sollte der Anteil an Ethylenoxideinheiten in den erfindungsgemäßen Carbodiimiden bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Carbodiimide, betragen. Bevorzugt werden keine solchen Verbindungen verwendet.

Als Amine sind Amine mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen zu verwenden. Beispielhaft sind zu nennen: Amine des Molekulargewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei primäre, mindestens zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminopentan, Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin, oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloktan.

Weiterhin können Amine verwendet werden, die sich von den genannten Aminen dadurch ableiten, daß eine oder mehrere primäre Aminogruppen durch weitere Substituenten wie z.B. Alkylgruppen zu sekundären Aminogruppen substituiert werden. Des weiteren können auch Verbindungen, die sowohl mindestens eine Hydroxylgruppe als auch mindestens eine Aminogruppe aufweisen, eingesetzt werden, beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, Aminoethylethanolamin oder davon abgeleitete N-Alkylamine.

Bevorzugt werden lineare Alkohole, Amine oder Aminoalkohole, besonders bevorzugt solche mit einer geraden Zahl von C-Atomen verwendet. Weiterhin bevorzugt sind Alkohole, Amine oder Aminoalkohole mit cyclischen Strukturelementen.

Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein, zusätzlich zu den beschriebenen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen auch monofunktionelle Verbindungen einzusetzen, um das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Carbodiimide zu regulieren, insbesondere wenn die Diisocyanate in einem ersten Schritt zu den Carbodiimiden umgesetzt werden und anschließend die Reaktion der Isocyanatgruppen-enthaltenden Carbodiimide mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen erfolgt. Als monofunktionelle gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können beispielsweise Amine und bevorzugt Alkohole verwendet werden. Geeignete Amine, z.B. primäre oder vorzugsweise sekundäre Amine, besitzen vorteilhafterweise 1 bis 12 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atome. Beispielhaft genannt seien Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, Decyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Methylbutyl-, Ethylbutyl- und Ethylhexylamin sowie Cyclohexyl- und Benzylamin. Zur Absättigung der Isocyanatgruppen finden jedoch vorzugsweise Alkohole, z.B. primäre oder sekundäre Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen Verwendung. Als primäre oder sekundäre Alkohole seien beispielhaft genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sekundär-Butanol, n-Pentanol, technische Pentanolmischungen, n-Hexanol, technische Hexanolgemische, 2-Ethylhexanol, Octanol, 2-Ethyl-octanol, Dekanol und Dodekanol sowie Cyclohexanol und Benzylalkohol.

25

Bevorzugt wird die Komponente (b) mit monofunktionellen Verbindungen, besonders bevorzugt Monoaminen eingesetzt.

Im allgemeinen beträgt das Molekulargewicht der Komponenten (c) weniger als 400, insbesondere sind die erfindungsgemäßen Carbodiimide frei von Einheiten, die sich von Makropolyolen wie Polyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen mit einem Molekulargewicht von mehr als 400 ableiten.

Als Komponente (d) kommen hauptsächlich aromatische Isocyanate in Betracht, z.B. 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan oder 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan.

Im allgemeinen beträgt der Anteil der Komponenten (c) und (d), bezogen auf den Anteil aller Komponenten (a) bis (d), die zur Herstellung der Verbindungen V eingesetzt werden, nicht mehr als 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide erfolgt im wesentlichen durch zwei Umsetzungsschritte, indem man

I. Carbodiimide mit endständigen Isocyanatgruppen herstellt, indem man einen Teil der Isocyanatgruppen der Komponente (a) carbodimidisiert und

- 5 II. die gemäß Schritt I hergestellten Verbindungen mit endständigen Isocyanatgruppen mit der Komponente (b) und gegebenenfalls den Komponenten (c) und (d) umsetzt.

In Schritt I werden durch allgemein bekannte Umsetzung der Isocyanatgruppen miteinander unter Abspaltung von Kohlendioxid in Gegenwart von üblichen Katalysatoren, die für diese Umsetzung bekannt sind, Carbodiimidstrukturen erzeugt, In Schritt II werden Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen zur Herstellung von Urethan- und/oder Harnstoffstrukturen in bekannter Weise umgesetzt.

Das molare Verhältnis der NCO-Gruppen des Isocyanatgruppen-aufweisenden Carbodiimides zu der Summe aus den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente (c) und den Aminogruppen der Komponente (a) beträgt üblicherweise 10:1 bis 0,2:1, bevorzugt 5:1 bis 0,5:1.

Alternativ können die erfindungsgemäßen Carbodiimide dadurch erhalten werden, daß man Komponente (a) zunächst mit den Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) umsetzt, wobei das Verhältnis von eingesetzten Isocyanatgruppen zu der Summe aus den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente (c) und den Aminogruppen der Komponente (b) mindestens 2 : 1 beträgt, und anschließend das Isocyanatgruppen aufweisende Reaktionsprodukt in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidfreisetzung zu Carbodiimiden umgesetzt. Nach dieser Verfahrensvariante werden zunächst bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 23 Gew.-% der Isocyanatgruppen der Komponente (a) mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen umgesetzt und danach die freien Isocyanatgruppen in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidfreisetzung ganz oder teilweise zu Carbodiimidgruppen umgesetzt.

Die Umsetzungen können bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels und gegebenenfalls einem löslichkeitsvermittelnden Hilfslösungsmittel, besonders bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels und einem löslichkeitsvermittelnden Hilfslösungsmittel, durchgeführt werden. Als Lösungsmittel ist bevorzugt Wasser geeignet. Als löslichkeitsvermittelnde Hilfslösemittel sind vor allem solche Verbindungen geeignet, die das Reaktionsprodukt der Umsetzung gemäß Schritt I gut lösen und außerdem mit Wasser mischbar sind, beispielsweise Methanol, Ethanol, n- und/oder iso-Propanol, Propanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon, Dimethyl-

formamid, Dimethylacetamid und/oder Propylencarbonat. Bevorzugt werden Hilflösemittel mit einem Siedepunkt bei 1013 mbar von <100 °C verwendet. Das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu Hilflösungsmittel beträgt üblicherweise 50 : 1 bis 0,02 : 1.

5

Die Reaktion des Wassers und auch der alkoholischen Hilflösemittel mit den Isocyanatgruppen ist verglichen mit der Aminogruppe der Komponente (b) relativ langsam. Freie Aminocarbonsäuren sind Betaine und vorzugsweise in Wasser löslich. Nach einer Protonierung des Stickstoffes reagieren sie nicht mit den Isocyanatgruppen, so daß die Aminogruppe bevorzugt mit einer Hilfsbase, beispielsweise (Erd)Alkalihydroxide oder -carbonate, tertiäre Amine, quartäre Ammoniumhydroxide, bevorzugt Alkalihydroxide oder tertiäre Amine, besonders bevorzugt NaOH, KOH, Triethylamin oder Dimethylethanolamin freisetzt werden kann.

Der Verfahrensschritt, in dem die Carbodiimidgruppen gebildet werden, kann bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 150 bis 185°C, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden. Hierfür geeignete Verfahren werden beispielsweise beschrieben in der GB-A-1 083 410, der DE-B 1 130 594 (GB-A-851 936) und der DE-A-11 56 401 (US-A-3 502 722). Als Katalysatoren vorzüglich bewährt haben sich z.B. Phosphorverbindungen, die vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Phospholene, Phospholenoxide, Phospholidine und Phospholinoxide. Wenn die Reaktionsmischung den gewünschten Gehalt an NCO-Gruppen besitzt, wird die Polycarbodiimidbildung üblicherweise beendet. Hierzu können die Katalysatoren unter vermindertem Druck abdestilliert oder durch Zusatz eines Desaktivators, wie z.B. Phosphortrichlorid, desaktiviert werden. Die Polycarbodiimidherstellung kann ferner in Abwesenheit oder Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

35 Die Temperatur bei dem Schritt, in dem vorwiegend Urethan- und Harnstoffgruppen gebildet werden, beträgt üblicherweise 10 bis 100°C.

Wird Komponente (a) zuerst zu einem Isocyanatgruppen aufweisenden Carbodiimid (Schritt I) und anschließend zur Verbindung (V) umgesetzt, so weist das in Schritt I gebildete Zwischenprodukt bevorzugt einen NCO-Gehalt von 1 bis 18 Gew. % auf.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen wie z.B. der Reaktionstemperatur, der Katalysatorart und der Katalysatormenge sowie der Reaktionszeit kann der Fachmann in der üblichen Weise den Kondensationsgrad einstellen. Der Verlauf der Reaktion kann am

einfachsten durch Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Auch andere Parameter wie z.B. Viskositätsanstieg, Farbvertiefung oder CO₂-Entwicklung kann man für die Verfolgung des Ablaufs und die Steuerung der Reaktion heranziehen.

5

Die erfindungsgemäße Verbindung (V) eignet sich vor allem zur Molekulargewichtserhöhung von Polymeren (P), die in Form einer wässrigen Dispersion vorliegen.

10 Als Polymer (P), kommen praktisch alle filmbildenden Polymerisate in Betracht.

Bevorzugt tragen die Polymere (P) Carboxylgruppen, im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 2 mmol/kg.

15

Mischungen aus Verbindungen (V) und wässrigen Dispersionen enthaltend Polymer (P) enthalten Verbindungen (V) und Polymer (P) bevorzugt im Verhältnis 0,005 : 1 bis 1 : 1.

20 Die Vermischung ist unkritisch und kann beispielsweise so vorgenommen werden, daß man Verbindung (V) in die wässrige Dispersionen enthaltend Polymer (P) einrührt. Die Vermischung kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor deren Anwendung erfolgen.

25 Geeignete Polymere (P) sind beispielsweise wasserdispergierbare Polyurethane (Polymere PII). Derartige Polyurethane und die diese enthaltenden Dispersionen sind allgemein bekannt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, Seiten 677f.

30

Bevorzugt sind derartige Dispersionen aufgebaut aus

IIa) Diisocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,

35 IIb) Diolen, von denen

IIb1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole (IIb), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

40

IIb2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole (IIb), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

45 IIc) von den Monomeren (IIa) und (IIb) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus we-

nigstens eine hydrophile Gruppen oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

- 5 IIId) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (IIa) bis (IIc) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und

10

- IIe) gegebenenfalls von den Monomeren (IIa) bis (IIId) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanat-
- 15 gruppe handelt.

Als Monomere (IIa) kommen die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten aliphatischen oder aromatischen Diisocyanate in Betracht. Bevorzugt sind die Monomere (IIa) oder deren Mi-

20 schungen, die auch als Monomere (IIa) in der DE-A-19521500 erwähnt sind.

Als Monomere (IIb) und (IIId) kommen bevorzugt die in der DE-A-19521500 als Monomere (IIb) und (IIId) genannten in Betracht.

25

Monomere IIb1 sind beispielsweise Polyester- oder Polyetherdiole.

Bei den Monomeren IIb2 handelt es sich beispielsweise um aliphatische Diole mit 2 bis 12 C-Atomen, z.B. 1,4-Butandiol

30 oder 1,6-Hexandiol.

Als Monomere (IIId) sind beispielsweise aliphatische Amine mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 4 Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären oder sekundären Aminogruppen, geeignet. Beispiele

35 sind Ethylendiamin, Isophorondiamin oder Diethylentriamin.

Um die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (IIa), (IIb) und (IIId) aus von den Komponenten (IIa), (IIb) und (IIId) verschiedenen Monomere (IIc), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in eine hydrophile Gruppe überführen läßt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen

40 oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen

45

Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen.

Bevorzugte Monomere (IIc) sind ebenfalls die in der DE-A-19521500
5 als Monomere (IIc) bezeichneten.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (IIa), (IIb), (IIc), (IIId) und (IIe) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (po-
10 tentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e), 80 bis 1200, bevorzugt 140 bis 1000 und besonders bevorzugt 200 bis 800 mmol/kg beträgt.

Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische, z.B. Polyethylenoxidgruppen oder bevorzugt um (poten-
15 tiell) ionische hydrophile Gruppen, z.B. Carboxylat- oder Sulfonat-Gruppen handeln. Bevorzugt wird ohne wirksame Mengen an nichtionischen Gruppen gearbeitet.

20 Der Gehalt an nichtionischen hydrophilen Gruppen, falls solche eingebaut werden, beträgt im allgemeinen bis 5, bevorzugt bis 3, besonders bevorzugt bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (IIa) bis (IIe).

25 Monomere (IIe), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und mono-primäre und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie
30 Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen.

35 Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

40 Normalerweise werden die Komponenten (IIa) bis (IIe) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis A : B mit

A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und

45

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

5 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Weiterhin wird der Anteil der Monomere (a) bevorzugt so gewählt,
10 daß der Anteil der Monomere (IIa) an den Monomeren (IIa) bis (IIe) 20 bis 70 Gew.-% beträgt.

Die eingesetzten Monomere (IIa) bis (IIe) tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt
15 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

Die verschiedenen Herstellmethoden der Polymere PII sind allgemein bekannt und beispielsweise in der DE-A-19807754 näher be-
20 schrieben.

Weiterhin kann es sich bei den Polymeren (P) um übliche Emulsionspolymerisate (Polymere PIII) handeln.

25 Diese sind im allgemeinen aufgebaut aus

IIIa) 30 bis 99,9 Gew.-% Hauptmonomere ausgewählt aus C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden und
30 aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen,

IIIb) 0 bis 20, bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-% einer Carbonsäure mit
35 einer olefinischen Doppelbindung und

IIIc) 0 bis 20 Gew.-% von (IIIa) und (IIIb) verschiedenen radikalisch polymerisierbaren Monomeren

40 Als Monomere (IIIa) zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester
45 geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, alpha- und
5 p-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

10 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und
15 ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, und Chloropren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

Die Hauptmonomeren (IIIa) werden auch vorzugsweise im Gemisch
20 eingesetzt.

Vinylaromatische Verbindungen wie Styrol werden z.B. häufig im Gemisch mit C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere mit C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylaten, oder nicht aromatischen Kohlenwasser-
25 stoffen wie Isopren oder vorzugsweise Butadien eingesetzt.

Als Monomere (IIIb) kommen vorzugsweise (Meth)acrylsäure oder Maleinsäure in Betracht.

30 Als Monomere (IIIc) kommen z.B. in Betracht: Ester der Acryl- und Methacrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, die außer dem Sauerstoffatom in der Alkoholgruppe mindestens ein weiteres Heteroatom enthalten und/oder die einen aliphatischen oder aromatischen Ring enthalten, wie 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Butoxyethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäurearyl-, -alkaryl- oder Cycloalkylester, wie Cyclohexyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, Phenylpropyl(meth)acrylat oder Acrylsäureester von heterocyclischen Alkoholen wie Furfuryl(meth)acrylat ge-
40 nannt.

Darüber hinaus kommen als Monomer (IIIc) noch Monomere mit Amino- oder Amidgruppen wie (Meth)acrylamid, sowie deren am Stickstoff mit C₁-C₄-Alkyl substituierten Derivate, in Betracht.

Von Bedeutung als Monomere (IIIc) sind insbesondere hydroxyfunktionelle Monomere, z.B. (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₅-alkylester, welche durch ein oder zwei Hydroxygruppen substituiert sind. Insbesondere von Bedeutung als hydroxyfunktionelle Comonomere sind

- 5 (Meth)acrylsäure-C₂-C₈- hydroxyalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutyl(meth)acrylat.

Die Herstellung des Polymers (PIII) erfolgt durch radikalische Polymerisation. Geeignete Polymerisationsmethoden, wie Substanz-,

- 10 Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation sind dem Fachmann bekannt.

Vorzugsweise wird das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation mit anschließender Dispergierung in Wasser oder besonders bevor-

- 15 zugt durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Die Comonomeren können bei der Emulsionspolymerisation wie üblich in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators und eines Emulgators bei vorzugsweise 30 bis 95°C polymerisiert werden.

20

Geeignete Initiatoren sind z.B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxide, wasserlösliche Azoverbindungen oder auch Redoxinitiatoren.

- 25 Als Emulgatoren dienen z.B. Alkalisalze von längerkettigen Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, alkylierte Arylsulfonate oder alkylierte Biphenylethersulfonate. Des weiteren kommen als Emulgatoren Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid mit Fettalkoholen, -säuren oder Phenolen, bzw. Alkylphenolen in Betracht.

- Im Falle von wäßrigen Sekundärdispersionen wird das Copolymerisat zunächst durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt und anschließend unter Zugabe von Salzbildnern, z.B. von Ammoniak, zu Carbonsäuregruppen enthaltenden Copolymerisaten in Wasser ohne Verwendung eines Emulgators oder Dispergierhilfsmittels dispergiert. Das organische Lösungsmittel kann abdestilliert werden. Die Herstellung von wäßrigen Sekundärdispersionen ist dem Fachmann bekannt und z.B. in der DE-A-37 20 860 beschrieben.

- Zur Einstellung des Molekulargewichts können bei der Regler eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. -SH enthaltende Verbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thiophenol, Thioglycerin, Thioglykolsäureethylester, Thioglykolsäuremethylester und tert.-

Dodecylmercaptan, sie können z.B. in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, zusätzlich eingesetzt werden.

- Die Art und Menge der Comonomeren wird vorzugsweise so gewählt,
5 daß das erhaltene Copolymerisat eine Glasübergangstemperatur von -60 bis +140°C, vorzugsweise -60 und +100°C aufweist. Die Glasübergangstemperatur des Copolymerisats wird durch Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie nach ASTM 3418/82, bestimmt.
- 10 Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n beträgt vorzugsweise 10^3 bis $5 \cdot 10^6$, besonders bevorzugt 10^5 bis $2 \cdot 10^6$ g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).
- 15 Weiterhin kann es sich bei den Polymeren (P) um (Polymere PIV) um einen wasserdispergierbaren Polyester, der Carboxylgruppen trägt, handeln.
- Die wasserdispergierbaren Polyester, die Carboxylgruppen tragen,
20 (Polymer IV), sind beispielsweise aus Encyclopedia of polymer science and engineering, John Wiley & Sons, second edition, volume 12, Seiten 300 bis 313 bekannt.
- Die wässrigen Dispersionen, die das Polymer (P) enthalten, weisen
25 üblicherweise einen Feststoffgehalt von 10 bis 70 Gew.-% auf.
- Die erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend Verbindung (V) und Polymer (P) können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Netzmittel, Entschäumer, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und
30 Pigmente enthalten.
- Sie eignen sich beispielsweise zum Verkleben oder Beschichten unterschiedlicher Substrate wie Holz, Metall, Kunststoffen, Papier,
35 Leder oder Textil, für die Imprägnierung von Textilien sowie für die Herstellung von Formkörpern und Druckfarben.
- Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen kann dabei nach den in der Klebstoff-, Leder- oder Lackindustrie
40 allgemein üblichen Verfahren erfolgen, also indem man die Dispersionen auf das Substrat sprüht, walzt oder rakelt und anschließend trocknet.

Für den Fall der Verarbeitung als Klebstoff werden die beschichteten Werkstücke entweder vor dem Trocknen des Dispersionsfilms oder nach dem Trocknen mit einem anderen Werkstück bevorzugt unter Anwendung von Druck zusammengefügt.

5

Besonders feste Klebstoffverbunde erhält man, wenn man Werkstücke, die mit einem getrockneten Klebstofffilm versehen sind, unmittelbar vor, während oder nach dem Zusammenfügen auf eine Temperatur von ca. 50 bis 100°C erwärmt.

10

Die nach diesen Methoden hergestellten Klebstoffverbunde zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie lagerbeständig sind und sich mit ihnen Verklebungen mit einer hohen Wärmestandfestigkeit herstellen lassen.

15

Experimenteller Teil

1. Herstellung eines hydrophilen Polycarbodiimids

- 20 In eine Lösung aus 8 g NaOH-Plättchen und 17,8 g beta-Alanin in 80 g Wasser und 150 g Aceton wurden unter Rühren 110 g eines NCO-terminierten Carbodiimids aus TMXDI mit einem NCO-Gehalt von 7,8 Gew.% gegeben. Nach 120 min Rühren bei 50°C wurde das Aceton im Vakuum abgezogen und mit 170 g Wasser verdünnt. Man erhält eine
- 25 kolloidale, wässrige Lösung eines Carbodiimids mit 34% Festgehalt und einem LD-Wert von 100.

Anwendungsbeispiel 1: Verwendung als Klebstoff

- 30 Zunächst wurde eine Polyurethandispersion hergestellt. 594 g eines Polyesterdiols aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol (OHZ=56,6) und 40,2 g Dimethylolpropionsäure wurden in 200 g Aceton mit 0,5 g DBTL versetzt und bei 60°C 60,9 g TDI und 58,9 g HDI zudosiert. Nach 6 h 40 min bei 65-68°C wurde mit 700 g
- 35 Aceton verdünnt und auf 50°C abgekühlt. Der NCO-Gehalt beträgt jetzt 0,54 %. Es wurde mit 9,6 g 50%iger NaOH neutralisiert und mit 40 g VE-Wasser verdünnt. Nach 10 min wurde mit 950 g VE-Wasser dispergiert. Das Aceton wurde im Vakuum bei 100 mbar und 43°C abdestilliert, der Feststoffgehalt auf ca. 40% eingestellt.

40

FG: 39.7% LD: 94 pH: 6.4 Visk.: 79 mPas K-Wert: 47

Anwendungsbeispiel 1.1:

- 45 150 g der PUR-Dispersion aus Anwendungsbeispiel 1 wurden mit 22.2 g der CDI-Lösung aus 1. gemischt.

Anwendungsbeispiel 1.2:

150 g der PUR-Dispersion aus Anwendungsbeispiel 1 werden mit 11,1 g der CDI-Lösung gemischt.

5

Anwendungsbeispiel 1.3:

150 g der PUR-Dispersion aus Beispiel 1 werden ohne CDI-Lösung eingesetzt.

10

1.4 Anwendungstechnische Prüfung

Die Mischungen wurden einer HF/PVC-Verklebung unterworfen und die Wärmestandfestigkeit bestimmt

15

1.4.1 Vorbereitung der Prüfkörper

Die Prüfungen wurden nach folgender Prüfvorschrift durchgeführt

20

Substrat: Hartfaserplatte/PVC-Folie, Typ: Benecke 577/E28

Abmessung: 200 x 200 mm

25

Verklebungsfläche: 200 x 170 mm (in 5 Prüfstreifen zu 30 mm unterteilt)

30

Auftrag: 2 mm Drahttrakel
auf Hartfaserplatte in Längsrichtung

Trocknung: 3 min bei 60°C

35

Verklebungsweise: Warmverpressung bei 80 °C nur PVC-Seite

Preßdruck: 0,1 N/mm²

40

Preßdauer: 30 s

Probenlagerung: 1 Tag bei RT

45

Prüfbelastung: 300 g pro 30 mm breitem Prüfstreifen

Abschälwinkel: 180°

Anzahl der Proben: 1 Platte sind 5 Proben

5 1.4.2 Belastungsprüfung und Auswertung

Die Prüfungen wurden nach folgender Prüfvorschrift durchgeführt:

10 Nach dem Kleberauftrag, der Trocknung und der Pressung werden aus der so hergestellten Fläche 30 mm breite Streifen mit 10 mm Zwischenraum geschnitten. Dabei wird lediglich die Folie durchtrennt, die Hartfaserplatte bleibt unbeschädigt. Die 10 mm breiten Zwischenstreifen werden entfernt und an die 30 mm breiten Prüfstreifen je 300 g Gewicht angeklemt.

15 Die Prüfung beginnt bei 40°C. Nach jeweils 30 Minuten wird die Temperatur um 10°C erhöht. In der Aufheizphase, die 15 Minuten beträgt, sind die Prüfstreifen nicht belastet.

20 Beurteilung des Bruchbildes:

K= Trennung in der Klebeschicht ohne Ablösung von einem Werkstoff (Kohäsionsbruch)

25 1.4.3 Ergebnis:

Beurteilt wurde die Temperatur, gemessen in °C, bei der die Verklebung noch hält.

30 Bei mehr als 10 mm Abschälung ist die Prüfung zu Ende.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

35 Versuch	WSF
Beispiel 1.1	2x 110°C, 3x 120°C
Beispiel 1.2	1x 110°C , 4x 120°C
Beispiel 1.2	6x 90°C

40 Anwendungsbeispiel 2

Herstellung einer Polyacrylat-Dispersion

In einem 2-l-Reaktor wurden zu 200 g deionisiertem Wasser bei 85°C
45 6 g einer Lösung von 2 g Natriumpersulfat in 68 g Wasser (Zulauf 2) und 15,5 g einer Emulsion von 370 g Styrol, 400 g n-Butylacrylat, 21 g Acrylsäure, 16 g einer 50% wässrigen Lösung von Acryla-

mid, 32 g einer 20% wässrigen Lösung eines ethoxylierten ($n = 18$) gesättigten linearen $C_{16}C_{18}$ -Fettalkohols und 12 g einer 45% wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Disulfonsäure eines dodecyl-substituierten Diphenylethers in 470 g Wasser (Zulauf 1) zugegeben und 30 Minuten anpolymerisiert. Daraufhin wurden die Restmengen der Zuläufe 1 und 2 über 2 Stunden bzw. 2 Stunden 15 Minuten zugegeben. Es wurde 2 Stunden bei 85°C nachpolymerisiert und anschließend mit konzentrierter Ammoniaklösung auf pH=8 neutralisiert

10

FG: 49 % pH: 8,0 LD: 23 Visk.: 1720 mPas

Anwendungsbeispiel 2.1:

15 150 g der Acrylat-Dispersion aus Anwendungsbeispiel 2 wurden auf 25 % Feststoffgehalt verdünnt und mit 2,5 g der CDI-Lösung gemischt.

Anwendungsbeispiel 2.2:

20

150 g der Acrylat-Dispersion aus Anwendungsbeispiel 2 wurden auf 25 % Feststoffgehalt verdünnt und mit 5 g der CDI-Lösung gemischt.

25 Anwendungsbeispiel 2.3 (Vergleich):

150 g der Acrylat-Dispersion aus Beispiel 2 wurden auf 25 % Feststoffgehalt verdünnt und ohne CDI-Lösung eingesetzt.

30 Aus den Dispersionen der Anwendungsbeispiele 2.1. bis 2.3. wurden Filme von 1 mm Stärke gegossen und 14 Tage bei Raumtemperatur getrocknet.

2.4 Prüfung

35

Die Filme wurden einem Zugversuch nach DIN 53504 unterworfen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt

40 Tabelle 2

Anwendungsbeispiel	Reißspannung (MPa)	Reißdehnung (%)
2.1.	7,2	430
2.2.	8,4	410
2.3. (Vergleich)	6,2	320

45

Der Anstieg von Reißspannung und -dehnung zeigt eine Vernetzung an.

Patentansprüche

1. Verbindungen mit Carbodiimideinheiten und Carboxyl- oder Carboxylatgruppen (Verbindungen V), abgeleitet von
 - a) aliphatischen oder araliphatischen C₄- bis C₂₀-Polyisocyanaten (Komponente a)
 - b) Aminocarbonsäuren oder Aminocarbonsäuresalzen (Komponente b) und
 - c) gegebenenfalls weiteren Verbindungen, die Gruppen tragen, die mit Isocyanatgruppen in einer Additionsreaktion reagieren können (Komponente c)
 - d) gegebenenfalls sonstigen Isocyanaten (Komponente d)wobei sich die Carbodiimideinheiten im wesentlichen ausschließlich von den Isocyanatgruppen der Komponente (a) ableiten.
2. Verbindungen (V) nach Anspruch 1, enthaltend 200 bis 2000 mmol/kg Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen.
3. Verbindungen (V) nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei der Komponente (a) um Hexamethylen-diisocyanat oder 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)benzol handelt.
4. Verbindungen (V) nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei es sich bei den Aminocarbonsäuren bzw. Aminocarbonsäuresalzen um α -oder β -Aminocarbonsäuren, oder die Michael-Addukte von di-primären Diaminen an α,β -ungesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäuresalze handelt.
5. Verbindungen (V) nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei es sich bei der Komponente (c) um aromatische, aliphatische oder gegebenenfalls Polyalkylenoxidgruppen tragende araliphatische Verbindungen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (wobei bei der genannten Zahl der Kohlenstoffatome die der Polyalkylenoxidgruppen nicht mitgezählt werden) und mindestens einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der sekundären Aminogruppe, der primären Aminogruppe oder der alkoholischen Hydroxylgruppe, handelt.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (V) nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man
- 5 I. Carbodiimide mit endständigen Isocyanatgruppen herstellt, indem man einen Teil der Isocyanatgruppen der Komponente (a) carbodimidisiert und
- 10 II. die gemäß Schritt I hergestellten Verbindungen mit endständigen Isocyanatgruppen mit der Komponente (b) und gegebenenfalls den Komponenten (c) und (d) umsetzt.
7. Mischungen aus einer Verbindung (V) gemäß Anspruch 1 bis 5 und einer wässrigen Dispersion enthaltend ein Polymer (P).
- 15 8. Mischungen gemäß Anspruch 7, wobei das Polymer (P) Carboxylgruppen trägt.
9. Mischungen nach Anspruch 7, wobei es sich bei Polymer (P) um ein Polyurethan (PII), aufgebaut aus
- 20 IIA) Diisocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,
- IIb) Diolen, von denen
- 25 IIB1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (IIb), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
- 30 IIB2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (IIb), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- 35 IIC) von den Monomeren (IIa) und (IIb) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
- 40 IID) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (IIa) bis (IIC) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
- 45

- IIe) gegebenenfalls von den Monomeren (IIa) bis (IIId) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppen oder eine Isocyanatgruppe handelt.
10. Mischungen nach Anspruch 7, wobei es sich bei Polymer (P) um ein Polymer (PIII), aufgebaut aus
- 10 IIIa) 30 bis 99,9 Gew.-% Hauptmonomere ausgewählt aus C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis
- 15 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen,
- IIIb) 0 bis 20 Gew.-% einer Carbonsäure mit einer olefinischen Doppelbindung und
- 20 IIIc) 0 bis 20 Gew.-% von (IIIa) und (IIIb) verschiedenen radikalisch polymerisierbaren Monomeren
11. Gegenstände, die mit einer Mischung gemäß den Ansprüchen 7 bis 9 verklebt oder beschichtet sind, sowie Textilien, die
- 25 mit dieser Mischung imprägniert sind.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. onal Application No

PCT/EP 00/10684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C267/00 C08K5/29 C08G18/09 C08G18/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 576 398 A (TAKAHASHI MASAYUKI ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) column 6, line 11 - line 37; claims 1,6,8,9 column 2, line 52 -column 3, line 7	1-3,5-7, 11
A	US 5 597 942 A (LEHRICH FRIEDHELM ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28) column 6, line 28 - line 45; claims	1,3,7-9
A	US 5 859 166 A (HORIE NAOFUMI ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) claim & EP 0 686 626 A 13 December 1995 (1995-12-13) cited in the application	1,3,7-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2001

Date of mailing of the international search report

03/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. lional Application No

PCT/EP 00/10684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5576398 A	19-11-1996	JP 8081545 A	26-03-1996
US 5597942 A	28-01-1997	DE 4318979 A	15-12-1994
		US 5504241 A	02-04-1996
		AT 151745 T	15-05-1997
		BR 1100151 A	25-07-2000
		BR 9402198 A	07-03-1995
		DE 59402423 D	22-05-1997
		EP 0628541 A	14-12-1994
		ES 2099993 T	01-06-1997
		JP 7017939 A	20-01-1995
US 5859166 A	12-01-1999	JP 7330849 A	19-12-1995
		DE 69511775 D	07-10-1999
		DE 69511775 T	02-03-2000
		EP 0686626 A	13-12-1995
		US 5688875 A	18-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10684

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C267/00 C08K5/29 C08G18/09 C08G18/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C08K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 576 398 A (TAKAHASHI MASAYUKI ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19) Spalte 6, Zeile 11 - Zeile 37; Ansprüche 1,6,8,9 Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 7	1-3,5-7, 11
A	US 5 597 942 A (LEHRICH FRIEDHELM ET AL) 28. Januar 1997 (1997-01-28) Spalte 6, Zeile 28 - Zeile 45; Ansprüche	1,3,7-9
A	US 5 859 166 A (HORIE NAOFUMI ET AL) 12. Januar 1999 (1999-01-12) Anspruch & EP 0 686 626 A 13. Dezember 1995 (1995-12-13) in der Anmeldung erwähnt	1,3,7-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Δ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5576398	A	19-11-1996	JP	8081545 A	26-03-1996
US 5597942	A	28-01-1997	DE	4318979 A	15-12-1994
			US	5504241 A	02-04-1996
			AT	151745 T	15-05-1997
			BR	1100151 A	25-07-2000
			BR	9402198 A	07-03-1995
			DE	59402423 D	22-05-1997
			EP	0628541 A	14-12-1994
			ES	2099993 T	01-06-1997
			JP	7017939 A	20-01-1995
US 5859166	A	12-01-1999	JP	7330849 A	19-12-1995
			DE	69511775 D	07-10-1999
			DE	69511775 T	02-03-2000
			EP	0686626 A	13-12-1995
			US	5688875 A	18-11-1997

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/50890	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 10684	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/10/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 11/11/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

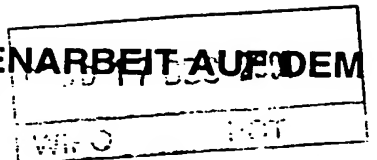
THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/50890	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/10684	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 11/11/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C267/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 21/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 13.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Österle, C Tel. Nr. +49 89 2399 8120 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-19 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-11 Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche 1-11
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-11 Nein: Ansprüche

- 2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: US-A-5 576 398 (TAKAHASHI MASAYUKI ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19)

D2: US-A-5 597 942 (LEHRICH FRIEDHELM ET AL) 28. Januar 1997 (1997-01-28)

D3: US-A-5 859 166 (HORIE NAOFUMI ET AL) 12. Januar 1999 (1999-01-12) & EP 0 686 626 A 13. Dezember 1995 (1995-12-13) in der Anmeldung erwähnt

1. Neuheit:

- 1.1 D1 (s. die im Recherchenbericht zitierten Stellen) offenbart die Synthese eines modifizierten Polycarbodiimids, wobei ein organisches Polyisocyanat in Anwesenheit eines Katalysators einer Carbodiimidisierung unterzogen wird. Dieses Carbodiimide kann dann mit einer reaktiven Verbindung derivatisiert werden, z.B. mit einer Carbonsäure oder einem Amin. Aminocarbonsäuren, bzw. deren Salze werden in D1 nicht als Reaktionspartner erwähnt.
- 1.2 D2 (s. die im Recherchenbericht zitierten Stellen) offenbart Carbodiimide, die durch Selbstkondensation von 1,3-bis(1-methyl-1-isocyanatoethyl)benzol hergestellt werden. Diese Carbodiimide können mit Alkoholen oder Aminen weiter derivatisiert werden. Aminocarbonsäuren, bzw. deren Salze werden in D2 nicht als Reaktionspartner erwähnt.
- 1.3 D3 offenbart hydrophile Harze, die durch Zugabe eines hydrophilen Carbodiimids zu einem Carboxylatgruppen enthaltenden Acrylharz, Polyesterharz oder Polyurethanharz hergestellt werden.
- 1.4 Keines der Dokumente D1-D3 offenbart Verbindungen, die von C₄-C₂₀ Polyisocyanaten und Aminocarbonsäuren, bzw. Aminocarbonsäuresalzen abgeleitet sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Der Gegenstand der Verbindungsansprüche 1-5 ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

- 1.5 Da die Verbindungen des Anspruchs 1 neu sind, sind Mischungen, die diese Verbindungen enthalten (Ansprüche 7-10), das Verfahren zu deren Herstellung (Anspruch 6), sowie deren Verwendung ebenfalls neu (Anspruch 11) (Artikel 33(2) PCT).

2. Erfinderische Tätigkeit:

- 2.1 Das technische Problem kann darin gesehen werden, Carbodiimide bereitzustellen, die gegenüber den Carbodiimiden des Standes der Technik verbesserte Eigenschaften aufweisen.
Die von der Anmelderin vorgeschlagene Lösung sind die Carbodiimide gemäß Anspruch 1.
- 2.2 Es werden jedoch nicht alle Verbindungen, die unter den Gegenstand des Anspruchs 1 fallen, als eine Lösung des technischen Problems angesehen.

Im Beispiel der vorliegenden Beschreibung wird ein Polycarbodiimid ausgehend von einem NCO-terminierten Carbodiimid aus TMXDI und beta-Alanin hergestellt. Diese Verbindung weist die erfindungsgemäßen Eigenschaften auf.

Die Verbindungen, die unter den Gegenstand des Anspruchs 1 fallen, können jedoch von der als Beispiel aufgeführten Verbindung sehr verschieden sein (unterschiedlicher Vernetzungsgrad, Säurezahl). Dabei wird insbesondere darauf hingewiesen, daß durch die mangelnde Klarheit des Anspruchs 1 der Gegenstand des Anspruchs 1 Verbindungen umfaßt, die voneinander völlig verschiedene Strukturen besitzen können. Es kann daher nicht angenommen werden, daß alle Verbindungen des Anspruchs 1 das technische Problem lösen.

Es ist außerdem anzumerken, daß ein Verbindungsanspruch nur dann erfinderisch ist, wenn angenommen werden kann, daß alle Verbindungen, die unter diesen Anspruch fallen das technische Problem lösen. Da im vorliegenden Fall eine sehr große Anzahl an Verbindungen unter den Gegenstand des Anspruchs fallen kann dies jedoch nicht ohne weiteres angenommen werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die Anmelderin hat im Schreiben vom 23.10.2001 argumentiert, daß die Verbindungen nach Anspruch 1 überraschenderweise nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6 hergestellt werden könnten, und die Verbindungen daher erfinderisch seien. Dazu ist angemerkt, daß ein erfinderisches Herstellungsverfahren die erfinderische Tätigkeit für einen Verbindungsanspruch nicht begründen kann, vielmehr müssen die Verbindungen an sich erfinderisch sein. Dies ist im vorliegenden Fall jedoch nicht für den gesamten Gegenstand des Anspruchs gegeben. Außerdem wird selbst das Herstellungsverfahren nicht als erfinderisch angesehen (s. Punkt 2.3).

Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 wird daher nicht als erfinderisch angesehen (Artikel 33(3) PCT).

Dasselbe gilt auch für die Mischungen des Anspruchs 7, sowie für die Gegenstände gemäß Anspruch 11, da diese Ansprüche keine weiteren technischen Merkmale aufweisen, die eine erfinderische Tätigkeit begründen könnten.

- 2.3 Die Anmelderin hat im Schreiben vom 23.10.2001 aufgezeigt, daß aus dem allgemeinen Stand der Technik bekannt sei, daß Carbodiimide mit Carbonsäuren zu Urethanen reagieren. Der Fachmann könne also nicht erwarten, daß die Reaktion von Carbodiimiden mit Aminocarbonsäuren zu stabilen Verbindungen führen würde.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann jedoch der Reaktionspartner der Carbodiimide auch ein Aminocarbonsäuresalz sein, das keine aktiven Wasserstoffe enthält. Der Fachmann würde also erwarten, daß die Aminogruppe mit den Carbodiimiden reagiert. Dies ist z.B. in D2 bereits offenbart, wobei die endständigen $-N=C=O$ Gruppen mit Aminen reagieren (s. Spalte 5, 2. Absatz). Es wäre auch dann keine Reaktion der Carboxylgruppe zu erwarten, wenn angenommen wird, daß normalerweise Carbonsäuresalze im Gleichgewicht mit deren Carbonsäure stehen, da man dann erwarten würde, daß sich ein amphoterer Salz bildet, wobei die Aminogruppe protoniert vorliegen würde. Das Gleichgewicht zwischen den zwei möglichen Formen liegt bei Aminosäuren weit zugunsten des Aminsalzes und nicht zugunsten der Carbonsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird laut Beschreibung außerdem in basischer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Lösung durchgeführt. In einer solchen Lösung würde der Fachmann eine Reaktion des Carbonsäurerestes sicherlich nicht erwarten.

Der Gegenstand des Anspruchs 6 wird daher nicht als erfinderisch angesehen (Artikel 33(3) PCT).

3. Industrielle Anwendbarkeit:

Die Verbindungen des Anspruchs 1 finden als Zusatzmittel zu wäßrigen Polymerdispersionen Verwendung. Der Gegenstand der Ansprüche 1-11 wird deshalb als industriell anwendbar betrachtet (Artikel 33(4) PCT).

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Der Begriff "im wesentlichen" in Anspruch 1 hat keine allgemein anerkannte Bedeutung und läßt den Leser darüber im Unklaren, welche Verbindungen unter den Gegenstand des Anspruchs 1 fallen. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieses Anspruchs nicht klar ist (Artikel 6 PCT).
2. Die Komponenten unter Teil c) und d) in Anspruch 1 werden als ausschließlich fakultative Komponenten der Verbindungen (V) angesehen. Die Teile c) und d) des Anspruchs 1 sollten daher als getrennte abhängige Ansprüche abgefaßt werden (Artikel 6 PCT).
Dasselbe gilt auch für Teil II. des Anspruchs 6 (bezüglich der Umsetzung mit den Komponenten c) und d)).
3. Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist unklar, da er nicht genau definiert ist (Artikel 6 PCT). Die Verbindungen (V) sind dadurch definiert, daß sie **abgeleitet** sind von Verbindungen der Komponente a) und der Komponente b). Der Begriff "abgeleitet" definiert jedoch in keiner Weise wie die einzelnen Komponenten verbunden sind. d.h. welche Verbindungen genau unter den Gegenstand des Anspruchs 1 fallen.
4. Auf Seite 2, Zeile 44 der Beschreibung wird offenbart, daß als Monomere (a)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

aliphatische und araliphatische **Isocyanate** in Betracht kommen. In Anspruch 1 dagegen wird beansprucht, daß die Verbindungen (a) aliphatische oder araliphatische **Polyisocyanate** sind. Da der Gegenstand der Beschreibung nicht mit dem Gegenstand der Ansprüche im Einklang ist, wird der Gegenstand des Anspruchs 1 unklar (Artikel 6 PCT).

5. Auf Seite 16 der Beschreibung sind die Verbindungen "DBTL", "TDI" und "HDI" ausschließlich durch die Akronyme definiert (Artikel 6 PCT). Die Akronyme sollten zusätzlich auch als ausgeschriebene Verbindungsnamen gemäß IUPAC angegeben werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED
JUL 23 2002
TECH CENTER 1600/2900
4

10/088517

Applicant's or agent's file reference 0050/50890	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/10684	International filing date (day/month/year) 31 October 2000 (31.10.00)	Priority date (day/month/year) 11 November 1999 (11.11.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 267/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 April 2001 (21.04.01)	Date of completion of this report 13 December 2001 (13.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/10684

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

RECEIVED**JUL 23 2002****TECH CENTER 1600/2900**

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-19, as originally filed.
pages -, filed with the demand.
pages , filed with the letter of .
pages , filed with the letter of .
- ☒ the claims, Nos. 1-11, as originally filed.
Nos. , as amended under Article 19.
Nos. , filed with the demand.
Nos. , filed with the letter of .
Nos. , filed with the letter of .
- ☐ the drawings, sheets/fig , as originally filed,
sheets/fig , filed with the demand,
sheets/fig , filed with the letter of .
sheets/fig , filed with the letter of .

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/fig

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

10/13/2018
10/13/2018
10/13/2018

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/10684

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- D1: US-A-5 576 398 (TAKAHASHI MASAYUKI ET AL)
19 November 1996 (1996-11-19)
- D2: US-A-5 597 942 (LEHRICH FRIEDHELM ET AL)
28 January 1997 (1997-01-28)
- D3; US-A-5 859 166 (HORIE NAOFUMI ET AL) 12 January 1999
(1999-01-12) & EP-A-0 686 626, 13 December 1995
(1995-12-13) mentioned in the application.

1. Novelty:

- 1.1 D1 (see the passages cited in the search report) discloses the synthesis of a modified polycarbodiimide wherein an organic polyisocyanate undergoes carbodiimidization in the presence of a catalyst. That carbodiimide can be derivatized with a reactive compound, for example a carboxylic acid or an amine. Aminocarboxylic acids or salts thereof are not mentioned as reactants in D1.
- 1.2 D2 (see the passages cited in the search report) discloses carbodiimides which are produced by self-condensation of 1,3-bis(1-methyl-1-isocyanatoethyl)benzene. Those carbodiimides can be further derivatized with alcohols or amines. Aminocarboxylic acids or salts thereof are not mentioned as reactants in D2.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1.3 D3 discloses hydrophilic resins which are produced by adding a hydrophilic carbodiimide to a carboxyl group-containing acrylic resin, polyester resin or polyurethane resin.

1.4 None of the documents D1 - D3 discloses compounds which are derived from $C_4 - C_{20}$ polyisocyanates and aminocarboxylic acids or aminocarboxylic acid salts.

The subjects of product Claims 1 - 5 are therefore novel (PCT Article 33(2)).

1.5 Since the compounds of Claim 1 are novel, so too are mixtures containing these compounds (Claims 7 - 10), the method for producing them (Claim 6) and the use thereof (Claim 11) (PCT Article 33(2)).

2. Inventive step:

2.1 The technical problem is understood to be to provide carbodiimides which have improved properties in comparison with the prior art carbodiimides.

The applicant proposes the carbodiimides according to Claim 1 as the solution.

2.2 However, not all the compounds covered by the subject matter of Claim 1 are regarded as a solution to the technical problem.

In the example of the present description, a polycarbodiimide is produced from an NCO-terminated carbodiimide obtained from TMXDI and beta-alanine. This compound has the claimed properties.

The compounds covered by the subject matter of Claim 1 may, however, be very different from the compound cited by way of example (different degree of crosslinking, acid number). In particular, it should

THIS PAGE BLANK (USPTO)

be noted that, since Claim 1 is unclear, the subject matter covers compounds which may possess completely different structures from one another. Consequently, it cannot be assumed that all the compounds of Claim 1 solve the technical problem.

It should also be noted that a product claim is inventive only if it can be assumed that all the compounds covered by the claim solve the technical problem. But since a very large number of compounds may be covered by the subject matter of the present claim, this cannot be simply taken for granted.

The applicant has argued in the letter of 23 October 2001 that it was surprisingly possible to produce the compounds according to Claim 1 using the method according to Claim 6, and that the compounds are therefore inventive. To this it may be said that an inventive method of production cannot substantiate an inventive step for a product claim, but that rather the compounds themselves must be inventive. In the present case, this is not true of the entire subject matter of the claim. Moreover, the method of production itself is not considered to be inventive (see item 2.3).

Consequently, the subjects of Claims 1 - 5 are not considered to be inventive (PCT Article 33(3)).

This applies equally to the mixtures of Claim 7 and to the objects of Claim 11, because these claims contain no additional technical features that could substantiate an inventive step.

- 2.3 The applicant has pointed out in the letter of 23 October 2001 that it is known from the background art that carbodiimides react with carboxylic acids to form urethanes and that a person skilled in the art would therefore not expect the reaction of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

carbodiimides with aminocarboxylic acids to yield stable compounds.

In the claimed method, however, the product which reacts with the carbodiimides may also be an aminocarboxylic acid salt which does not contain active hydrogen atoms. A person skilled in the art would therefore expect the amino group to react with the carbodiimides. This is already disclosed in D2, for example, wherein the terminal $-N=C=O$ groups react with amines (see column 5, second paragraph).. Consequently, no reaction of the carboxyl group would be expected if it is assumed that carboxylic acid salts are normally in equilibrium with their carboxylic acid, because one would then expect that an amphoteric salt would be formed, the amino group being present in protonized form. In the case of amino acids, the equilibrium between the two possible forms favours the amine salts far more than the carboxylic acid.

Moreover, according to the description the claimed method is carried out in a basic solution. A person skilled in the art would certainly not expect the carboxyl group to react in that type of solution.

Consequently, the subject matter of Claim 6 is not considered to be inventive (PCT Article 33(3)).

3. Industrial applicability:

The compounds of Claim 1 are used as additives in aqueous polymer dispersions. Consequently, the subjects of Claims 1 - 11 are considered to be industrially applicable (PCT Article 33(4)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The expression "substantially" in Claim 1 has no generally recognized meaning and leaves the reader in doubt as to which compounds are covered by the subject matter of Claim 1. The definition of the subject matter of the claim is therefore unclear (PCT Article 6).
2. The components specified in paragraphs c) and d) of Claim 1 are regarded as purely optional components of the compounds (V). Paragraphs c) and d) of Claim 1 should therefore be drafted as separate dependent claims (PCT Article 6).

The same also applies for paragraph II of Claim 6 (which concerns the reaction with components c) and d)).

3. The subject matter of Claim 1 is unclear, because it is not precisely defined (PCT Article 6). The compounds (V) are defined as being **derived** from compounds of component a) type and component b) type. The term "derived", however, certainly does not define how the individual components are linked, that is, which compounds exactly are covered by the subject matter of Claim 1.
4. It is disclosed in the description, page 2, line 44 that aliphatic and araliphatic **isocyanates** are suitable monomers a). In Claim 1, on the other hand, it is claimed that compounds a) are aliphatic or araliphatic **polyisocyanates**. Since the subject matter of the description is inconsistent with the subjects of the claims, the subject matter of Claim 1 is unclear (PCT Article 6).

✓

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/10684

VIII. Certain observations on the international application

5. In the description, page 16, the compounds "DBTL", "TDI" and "HDI" are defined solely by their acronyms (PCT Article 6). The IUPAC names of the compounds for which the acronyms stand should also be indicated.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 July 2001 (25.07.01)	Applicant's or agent's file reference 0050/50890
International application No. PCT/EP00/10684	Priority date (day/month/year) 11 November 1999 (11.11.99)
International filing date (day/month/year) 31 October 2000 (31.10.00)	
Applicant HÄBERLE, Karl et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 21 April 2001 (21.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Juan Cruz Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)